PUB-NO:

DE004132534A1

DOCUMENT-

DE 4132534 A1

IDENTIFIER:

TITLE:

Plate catalyst used in hot waste gas - has coated metal support roughened by

blasting with hard material, giving good adhesion at low cost

PUBN-DATE:

April 1, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HUMS, ERICH DIPL-CHEM DR DE LANDGRAF, NORBERT DIPL ING DE STAMM, HUBERT DIPL ING DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SIEMENS AG DE

APPL-NO: DE04132534

APPL-DATE: September 30, 1991

PRIORITY-DATA: DE04132534A (September 30, 1991)

INT-CL (IPC): B01J035/02, B01J037/00

EUR-CL (EPC): B01J037/02, B01J037/02

US-CL-CURRENT: <u>502/300</u>

ABSTRACT:

Plate catalyst (I) for use in hot waste gases has a surface roughened metal support (II0 and catalytically active coating (III). Before coating, (II) is roughened by mechanical erosion with a gas jet (IV) mixed with hard, broken, special blasting agent (V) to a median roughness Ra = 2-7 microns and mean depth of roughness Rz = 16-40 microns (DIN 4768). (V) has a grain size of 4-10 microns and pref. is a silicide. nitride, aluminide, metallised glass or corundum. (IV) has a relative velocity of 0.7-1.5 m/min and pressure of 3-6 bar. The nozzle is 40-100 mm from (II). USE/ADVANTAGE - (I) is used in the denitrification of hot flue gas from fossil fuel power stations. Roughening (II) improves the adhesion of (III) and reduces the cost of mfr., since very costly and time-consuming flame spraying of Al is unnecessary. In an example, stainless steel sheet was made into expanded metal, then degreased and placed 40 mm below a series of 12 nozzles. The nozzles were supplied with oil-free compressed air at 4 bar, to which silicide and aluminide with a granulation of 7-8 microns were added. The velocity was 1.2 m/min



DEUTSCHES PATENTAMT (21) Aktenzeichen:

P 41 32 534.6

2 Anmeldetag:

30. 9.91

43) Offenlegungstag:

1. 4.93

(1) Anmelder:

Siemens AG, 8000 München, DE

② Erfinder:

Hums, Erich. Dipl.-Chem., Dr., 8600 Bamberg, DE; Landgraf, Norbert, Dipl.-Ing. (FH), 8501 Rückersdorf, DE; Stamm, Hubert, Dipl.-Ing. (FH), 8500 Nürnberg, DE

(A) Plattenkatalysator für den Einsatz in heißen Abgasen und Verfahren zu seiner Herstellung

891 Bei Plattenkatalysatoren besteht das Problem, die metallische Tragstruktur so aufzurauhen, daß das katalytisch aktive Material darauf gut haftet. Dies wurde bisher relativ aufwendig durch vorheriges Sandstrahlen und nachträgliches Flammspritzen von Aluminium erreicht. Hierzu sieht die Erfindung vor, einen Mittenrauhwert nach DIN 4768 von 2 bis 7 μm und eine gemittelte Rauhtiefe nach DIN 4768 von 16 bis 40 μm dadurch zu erreichen, daß die metallische Tragstruktur vor der Beschichtung durch mechanisches Erodieren mittels eines Gasstrahles, dem hartes, gebrochenes spezielles Strahlmittel beigemischt ist, aufgerauht wird. Die Erfindung ist bei Plattenkatalysatoren für den Einsatz in heißen Abgasen anwendbar.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Plattenkatalysator für den Einsatz in heißen Abgasen mit einer oberflächlich aufgerauhten metallischen Tragstruktur und einer auf der metallischen Tragstruktur aufgebrachten katalytisch aktiven Beschichtung.

Der Einsatzbereich solcher Plattenkatalysatoren umfaßt sowohl den gesamten Bereich der fossilen Verbrennung als auch den Bereich heißer Abgase in der indu- 10 striellen Fertigung. Insbesondere bei fossil befeuerten Kraftwerken werden häufig solche Plattenkatalysatoren - das sind Katalysatoren mit einer katalytisch beschichteten metallischen Tragstruktur - zur Entstikkung der Rauchgase eingesetzt.

Dabei werden die einzelnen Katalysatorplatten parallel zueinander ausgerichtet und im vorgegebenen Abstand zueinander in sogenannten Katalysatorelementrahmen gestellt (vergleiche G 89 01 773.0) und vom Rauchgas durchströmt. Zusammen mit zuvor eingedü- 20 stem Ammoniak werden die in den Rauchgasen enthaltenden Stickoxide an den katalytisch aktiven Oberflächen zu Stickstoff und Wasserdampf reduziert. Infolge der beim Vorbeiströmen der Rauchgase induzierten mechanischen Schwingungen und des Abriebs durch 25 mitgeführte Aschepartikel besteht bei solchen Plattenkatalysatoren das Problem, die katalytisch aktive Beschichtung auf der metallischen Tragstruktur, im allgemeinen einem Streckmetallblech, Lochblech oder metallischen Flechtwerk, hinreichend fest zu verankern, um 30 ein Abblättern dieser katalytisch aktiven Beschichtung zu vermeiden.

Durch die US-PS 32 71 326 ist es bekannt, die metallische Tragstruktur vor der Aufbringung der katalytisch aktiven Beschichtung durch Sandstrahlen und anschlie- 35 Bendes Flammspritzen von Aluminium aufzurauhen. Dabei dient das Sandstrahlen dazu, die Haftung des flammgespritzten Aluminiums zu verbessern, während das flammgespritzte Aluminium seinerseits als Haftgrundlage für die katalytischen Substanzen dient.

Durch die DE-OS 26 58 569 ist es ebenfalls bekannt, die Haftung der Beschichtung auf der Tragstruktur und ihre Abriebfestigkeit durch Zumischen von Vernetzungsmitteln, wie zum Beispiel von Phosphaten, zur katalytisch aktiven Masse zu verbessern.

Durch die gleiche DE-OS 26 58 569 ist es auch bekannt, die Haftung auf der Tragstruktur dadurch zu verbessern, daß man der katalytisch aktiven Masse vor dem Auftragen auf die katalytische Tragstruktur temperaturbeständige Fasern, wie etwa Glasfasern, beimischt. 50 Diese Maßnahme bewirkt unmittelbar eine höhere Festigkeit der katalytisch aktiven Beschichtung und hat nur mittelbar über die höhere innere Festigkeit der katalytisch aktiven Schicht auch eine etwas bessere Haftfestigkeit auf der Tragstruktur zur Folge.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, bei Plattenkatalysatoren die Haftung der katalytisch aktiven Massen auf der metallischen Tragstruktur zu verbessern. Des weiteren soll der technische und finanzielle verringert werden.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 2 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind den Ansprüchen 3 bis 9 zu ent-

Dadurch, daß die metallische Tragstruktur vor der Beschichtung erfindungsgemäß durch mechanisches Erodieren mittels eines Gasstrahls, dem hartes, gebro-

chenes spezielles Strahlmittel beigemischt ist, dergestalt aufgerauht wird, daß ein Mittenrauhwert Ra nach DIN 4768 von 2 bis 7 µm und eine gemittelte Rauhtiefe Rz nach DIN 4768 von 2,7 bis 4 µm und eine gemittelte Rauhtiefe Rz nach DIN 4768 von 16 bis 40 µm erhalten wird, bereits unmittelbar durch das mechanische Erodieren eine Rauhigkeit erhalten, die unmittelbar als Haftgrundlage für die katalytisch aktiven Massen geeignet ist. Der sonst üblicherweise anschließend erforderliche aufwendige Arbeitsschritt des Aluminiumflammspritzens kann somit entfallen.

Dadurch, daß erfindungsgemäß ein Gasstrahl, dem hartes, gebrochenes spezielles Strahlmittel mit einer Korngröße von 4 bis 10 µm beigemischt wird, mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,7 bis 1,5 m/Min. relativ zur aufzurauhenden metallischen Tragstruktur über diese geführt wird, wird in dieser ein Rauhigkeitsprofil mit dem Mittenrauhwert Ra von 2 bis 7 µm und eine Rauhtiefe Rz von 16 bis 40 µm erhalten. Diese Werte für die Rauhtiefe und den Mittenrauhwert konnten als Voraussetzung für eine gute Haftung der katalytisch aktiven Beschichtung ermittelt werden.

In zweckmäßiger Ausgestaltung der Erfindung kann der Strahldruck einen Wert von 3 bis 6 bar betragen. Durch diesen Strahldruck wird eine Beschleunigung des Gasstrahls und des im Gasstrahl mitgeführten speziellen Strahlmittels erreicht, der ausreicht, um auf den metallischen Oberflächen, vorzugsweise dem Streckgitter aus Edelstahl, die gewünschten Rauhtiefen zu erhalten.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung kann hartes. gebrochenes, kristallines Material, wie zum Beispiel Silizide, Aluminide, Korund, Nitride, metallisiertes Glas, als Strahlmittel eingesetzt werden. Unter metallisiertem Glas wird hier Glas verstanden, welches mit Metallen versehen ist. Dieses Glas ist arm an Alkalizuschlägen und bildet beim Brechen keine sphärischen Strukturen.

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert.

Für die Ausführung der Erfindung kann eine her-40 kömmliche Einrichtung zum Sand- oder Korundstrahlen verwendet werden, wenn diese Strahleinrichtung geeignet ist, die Strahlpistole mit einem Gasdruck von etwa 3 bis 6 bar zu versorgen.

Dieser Strahleinrichtung sollte eine Vorschubeinrich-45 tung zugeordnet sein, mit der eine Relativbewegung von ca. 0,5 bis 1,5 m/Min. zwischen der oder den Strahldüsen und der zu bestrahlenden Oberfläche einstellbar ist. Um die für die optimale Haftung der katalytisch aktiven Oberfläche gefundenen optimalen Werte der Mittenrauhigkeit und der gemittelten Rauhtiefe hinreichend gleichmäßig über die Fläche der metallischen Tragstruktur hinweg aufrechtzuerhalten, ist sowohl eine konstante Einhaltung der Vorschubgeschwindigkeit als auch des Abstandes der Strahlpistole bzw. der Strahldü-55 sen von der zu bestrahlenden Oberfläche erforderlich. Die verwendete Strahleinrichtung muß in der Lage sein, diese Werte während des gesamten Strahlvorganges konstant einzuhalten.

Aufgrund von Versuchen hat es sich gezeigt, daß es Aufwand für die Herstellung von Plattenkatalysatoren 60 für die Haftfestigkeit der unmittelbar nach dem mechanischen Erodieren aufgebrachten katalytischen Massen von Bedeutung ist, daß die Körnung des Strahlmittels im Bereich von 4 bis 10 μm, vorzugsweise von 7 bis 8 μm liegt. Offenbar ist mit dieser Strahlmittelkörnung ein Optimum an Haftfestigkeit erreichbar. Derzeit ist nicht sicher feststellbar, ob nicht der beanspruchte Bereich der Strahlmittelkörnung gerade mit Bezug auf die Struktur der von uns verwendeten katalytischen Be3

schichtung ein Optimum darstellt. Unsere Versuche wurden mit einem katalytisch aktiven Material gemacht, dessen Korngröße im Bereich von 0,2 bis 2 µm liegt.

Im Ausführungsbeispiel wurde Edelstahlblech in an sich bekannter Weise zu Streckgitter verarbeitet. Dieses Streckgitter wurde entfettet und unter 12 in Reihe quer zur Vorschubrichtung in einem Abstand von 40 mm über der Streckgitteroberfläche positionierten Strahlmitteldüsen vorbeibewegt. Die Strahlmitteldüsen wurden mit ölfreier Preßluft von 4 bar beaufschlagt. 10 Der Preßluft wurde als Strahlmittel Silizide und Aluminide mit einer Körnung von 7 bis 8 μm zugemischt. Der Vorschub wurde auf 1,2 m/Min. eingestellt. Der Mittelwert der erhaltenen Mittenrauhigkeit Ra betrug 4,5 μm, der Mittelwert der Rauhtiefe Rz betrug 28 µm. Die so 15 vorbehandelten Streckgitterplatten wurden unmittelbar ohne jede weitere Behandlung, insbesondere ohne Flammspritzen, direkt mit der katalytisch aktiven Masse beschichtet und anschließend kalziniert. Es wurde dabei eine Haftfestigkeit der katalytisch aktiven Oberfläche 20 auf der metallischen Tragstruktur erreicht, die derjenigen von mit Aluminium flammgespritzten Streckmetallgitter entsprach.

Es ist ein besonderer Vorteil dieser Art der Behandlung der metallischen Tragstruktur, daß der sehr teuere 25 und aufwendige Arbeitsgang des Flammspritzens von Aluminium entfallen kann.

Patentansprüche

1. Plattenkatalysator für den Einsatz in heißen Abgasen mit einer oberflächlich aufgerauhten metallischen Tragstruktur und einer auf der metallischen Tragstruktur aufgebrachten katalytisch aktiven Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Tragstruktur vor der Beschichtung durch mechanisches Erodieren mittels eines Gasstrahles, dem hartes, gebrochenes spezielles Strahlmittel beigemischt ist, dergestalt aufgerauht wurde, daß ein Mittenrauhwert Ra nach DIN 4768 von 2 bis 7 µm und eine gemittelte Rauhtiefe Rz nach DIN 4768 von 16 bis 40 µm erhalten wird.

2. Verfahren zur Aufrauhung der metallischen Tragstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gasstrahl, dem hartes, gebrochenes spezielles Strahlmittel mit einer Korngröße von 4 bis 10 µm beigemischt wird, über die aufzurauhende metallische Tragstruktur mit einer relativen Geschwindigkeit von 0,7 bis 1,5 m/Min. geführt wird

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Strahldruck 3 bis 6 bar beträgt.

- 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Strahlmittel Silizide verwendet werden.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Strahlmittel Nitride verwendet werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Strahlmittel Aluminide verwendet werden.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Strahlmittel metallisiertes Glas verwendet wird.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, 65 dadurch gekennzeichnet, daß als Strahlmittel Korund verwendet wird.
- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, daß die Strahldüse in einem Abstand von 40 bis 100 mm von der aufzurauhenden Oberfläche relativ zu dieser verschoben wird.

07/11/2003, EAST Version: 1.04.0000

- Leerseite -

07/11/2003, EAST Version: 1.04.0000